



Europäisches Patentamt

(19)

European Patent Office

Office européen des brevets



(11) EP 1 193 220 A1

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

03.04.2002 Patentblatt 2002/14

(51) Int Cl.7: C01B 33/193

(21) Anmeldenummer: 01119007.1

(22) Anmeldetag: 07.08.2001

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE TR

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 30.09.2000 DE 10048616

(71) Anmelder: Degussa AG

40474 Düsseldorf (DE)

(72) Erfinder:

• Schubert, Jürgen, Dr.  
53343 Wachtberg (DE)

• Hellwig, Klaus-Dieter  
53604 Bad Honnef (DE)

• Müller, Astrid  
63776 Mombris (DE)

(54) Dotierte Fällungskieselsäure

(57) Die Erfindung betrifft: Aluminium-dotierte Fällungskieselsäuren, wobei die Kieselsäurepartikel eine BET-Oberfläche von über 300 m<sup>2</sup>/g aufweisen und das Aluminium gleichmäßig in den Kieselsäurepartikeln ver-

teilt ist, ein Verfahren zur Herstellung der dotierten Kieselsäuren und deren Verwendung.

US 2002/061404

EP 1 193 220 A1

**Beschreibung**

[0001] Die Erfindung betrifft Fällungskieselsäure, die mit Aluminiumoxid dotiert ist, ein Verfahren zu deren Herstellung und die Verwendung dieser aluminiumdotierten Fällungskieselsäuren.

[0002] Kieselsäuren und Aluminiumsilikate, welche durch Fällung mittels Natriumsilikatlösung und Schwefelsäure, Natriumsilikatlösung und anschließender Zugabe eines löslichen Metallsalzes hergestellt wurden, sind bekannt. Bei diesen Herstellprozessen werden auf unterschiedliche Weise Metallionen in Form ihrer Salze oder deren Lösungen zugesetzt, so z.B. Zr, Ti, Zn-Ionen. Diese Ionen können auch chemische Bindungen mit Bestandteilen der Kieselsäure/Silikatoberfläche eingehen und durch einfaches Waschen nicht abgespült werden. Diese Ionen erzeugen kationische Ladungen an der Oberfläche der Kieselsäuren/Silikate und sorgen hierdurch bei der Anwendung in dem Papierstrich von z. B. Inkjet-Papieren für eine Fixierung der meist anionischen Farbstoffe und für brillante Farben im Papierstrich.

[0003] Für den Einsatz in der Papierindustrie werden Füllstoffe, die zum Beispiel in Inkjet-Medien die Tinte gut absorbieren und die Brillanz der Farben erhalten, benötigt. Um die Druckgeschwindigkeit erhöhen zu können und die Druckpunktgröße beim Inkjet-Druck verringern zu können, ist eine schnelle Trocknung unabdingbar. Eine Möglichkeit, diesen Anforderungen zu entsprechen, ist das Aufbringen von kieselsäurehaltigen Beschichtungen auf die Medien. Diese Beschichtungen ermöglichen eine rasche Tintenaufnahme, verbessern die Punktschärfe und fördern die definierte kreisförmige Ausbreitung des Tintentropfens. Des weiteren verhindern sie Durchscheinen oder Durchschlagen der Tinte und erzeugen hohe Farbdichten.

[0004] Für den Einsatz in der Papierindustrie werden daher extrem leicht dispergierbare Füllstoffe benötigt, die zum Beispiel in Inkjet-Papier oder Inkjet-Folie die Tinte gut absorbieren, und die Brillanz der Farben erhalten.

**Beschreibung der Erfindung**

[0005] Die Herstellung von dotierten und undotierten Kieselsäuren und Silikaten sind bereits umfangreich beschrieben, so z. B. in EP 0 643 0 15, DE 117 22 45, EP 0 798 266, DE 314 42 99 oder DE 124 50 06.

[0006] Alle dort beschriebenen Fällungen zur Herstellung der Kieselsäure beinhalten drei Verfahrensschritte 1.) Vorlegen von Wasser und optional Natriumsilikatlösung, optional Einstellung von pH, Leitfähigkeit durch Zugabe von Salzen oder deren Lösungen (z.B. Natriumsulfat); 2.) Fällphase: hier wird, meist durch Zugabe einer mineralischen Säure wie Schwefelsäure, das Ausfällen der Kieselsäure oder des Silikates bewirkt; 3.) Ansäuerung der Kieselsäure-/Silikatsuspension vor der weiteren Aufarbeitung. Alle drei Phasen sind gekennzeichnet durch ein bestimmtes Temperatur-, Dosier- und pH-Regime, mögliche Unterbrechungs- und/oder Zwischenstufen oder der Zugabe unterschiedliche Salze oder deren Lösungen.

[0007] Um an der Oberfläche der Kieselsäuren / Silikate kationische Stellen (Sites) zu erzeugen, werden - mindestens zweiwertige - Metallionen zur ausgefällten Kieselsäure zugegeben (EP 0 493 203). Bei diesen Metallen kann es sich um Erdalkalimetalle, Seltene Erden Metalle, Übergangmetalle (z.B. Ti, Zr, Fe, Ni, Zn) oder Aluminium handeln. Diese Metalle können als Ionen in Form ihrer Salze oder deren Lösungen zugegeben werden. Bei den Salzen kann es sich um organische Salze oder Komplexe handeln, so z.B. Carbonate, Polycarbonate oder auch anorganische Salze wie Halogenide, Oxyhalogenide, Nitrate, Phosphate, Sulfate, Oxydsulfate, Hydroxide, Oxidhydroxide.

[0008] Die genannten Ionen entfalten ihre Wirkung vor allem, wenn sie in die Oberfläche der Kieselsäuren bzw. Silikate integriert sind (chemisch gebunden und/oder physikalisch fixiert). Hierfür ist jedoch die Behandlung einer bereits gefällten Kieselsäure oder eines bereits gefällten Silikates (Suspensionen derselben) mit Salzen oder Lösungen der genannten Ionen nicht ausreichend.

[0009] EP 0 492 263 offenbart solche Kieselsäuren bzw. Verfahren. Zu deren Herstellung werden Metallsalze zur Dotierung entweder auf bereits hergestellte und resuspendierte Kieselsäure oder auf bereits gefällte aber noch nicht abfiltrierte Kieselsäuresuspensionen aufgetragen. In beiden Fällen werden die Metallionen zwar an der Oberfläche der Partikel abgeschieden, eine chemische Einbindung der Metalle in das Silikatgerüst findet jedoch nicht statt. Auf diese Weise hergestellte dotierte Kieselsäuren bluten leicht aus, bzw. die Metallionen können wieder abgegeben werden.

[0010] Kieselsäuren müssen häufig vermahlen werden, um eine bestimmte Korngröße zu erhalten. Auch nicht vermahlene Kieselsäuren werden in weiteren Verarbeitungsschritten mechanischen Belastungen (z. B. durch Vermischen oder Verkneten) ausgesetzt, die zur teilweisen Zerstörung der ursprünglichen Partikel führen.

[0011] Werden Kieselsäurepartikel, die nur an der Oberfläche mit Fremdmetallen dotiert sind, zerstört, so weisen diese kleineren Partikel Oberflächen auf, die keine Fremdatome aufweisen.

[0012] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war daher, mit Aluminium dotierte Kieselsäuren bereitzustellen, wobei das Aluminium weitgehend in das Silikatgerüst eingebettet ist.

[0013] Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher aluminiumdotierte Fällungskieselsäuren, wobei die Kieselsäurepartikel eine BET-Oberfläche von über 300 m<sup>2</sup>/g aufweisen und das Aluminium gleichmäßig in den Kieselsäurepartikeln verteilt ist.

[0014] Bevorzugt wird die Dotierung mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  durchgeführt. Der Massanteil bei Verwendung anderer Aluminiumverbindungen kann auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$  angerechnet werden.

[0015] Die erfindungsgemäße Kieselsäure weist bevorzugt die folgenden Parameter auf, die unabhängig oder gleichzeitig erfüllt sein können:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt von 0,05 bis 0,5 Gew.-%, bevorzugt 0,05 bis 0,25 Gew.-%, DBP-Aufnahme von 500 bis 200g/100 g, bevorzugt von 250 bis 350 g/100 g; Teilchengröße von kleiner 15  $\mu\text{m}$ , bevorzugt 5 bis 12  $\mu\text{m}$  und insbesondere von 10 bis 12  $\mu\text{m}$ .

[0016] Die BET-Oberfläche der erfindungsgemäßen Fällungskieselsäure liegt über 300  $\text{m}^2/\text{g}$ , bevorzugt zwischen 350 bis 800  $\text{m}^2/\text{g}$ , besonders bevorzugt zwischen 350 bis 600  $\text{m}^2/\text{g}$ .

[0017] Weiterhin ist ein Verfahren zur Herstellung der aluminiumdotierten Fällungskieselsäuren Gegenstand der Erfindung, wobei nacheinander

a) eine Mischung aus Wasser und Natriumsilikat auf 70 bis 86 °C erhitzt und mit Schwefelsäure bis zur Neutralisation der Hälfte des Natriumsilikats versetzt wird,

b) die Mischung 30 bis 120 Minuten altert,

c) die Mischung durch Zugabe von Schwefelsäure auf einen pH-Wert von 3,0 bis 7,0 eingestellt wird,

d) die Mischung filtriert und der Filterkuchen gewaschen wird,

e) der gewaschene Filterkuchen sprühtrocknet und/oder vermahlen wird,

mit der Maßgabe, das in den Verfahrensschritten a und/oder c eine Aluminiumsalzlösung zugesetzt wird, die Fällungskieselsäure eine BET-Oberfläche von über 300  $\text{m}^2/\text{g}$  aufweist und das Aluminium gleichmäßig in den Kieselsäurepartikeln verteilt ist.

[0018] Die so erhaltenen Fällungskieselsäuren können nach ihrer Herstellung abfiltriert und in Form des in Wasser redispersierten Filterkuchens oder nach Trocknung des Filterkuchens (z. B. in Sprühtrockner, Düsentrockner, Spinflashtrockner, Büttnerrockner oder Drehrohröfen) und Vermahlung (Trocken oder Naß, z. B. in einer wet-jet-mill) weiter verwendet werden.

[0019] Die genannten Aluminiumsalze können in Form ihrer Salze z. B. in Form von Chloriden, Nitraten, Carbonaten, Oxiden, Hydroxiden, Oxychloride, Phosphate, Oxyhydroxide, Oxydsulfate, Polycarbonate und/oder Sulfaten zu unterschiedlichen Zeitpunkten und zu unterschiedlichen Stadien des erfindungsgemäßen Verfahrens, d. h. der Fällung zugegeben werden. Es ist möglich, die Aluminiumsalzlösung kontinuierlich während der Verfahrensschritte a) und/oder c) in die Mischung zu dosieren. Weiterhin kann die Aluminiumsalzlösung in Verfahrensschritt a) und/oder in Verfahrensschritt c) jeweils vor der Zugabe der Schwefelsäure in die Mischung dosiert werden. In jeder Ausführungsform wird ein optimaler Einbau, bzw. eine gute chemisch-physikalische Verbindung der Ionen mit der noch im Wachstum befindlichen Kieselsäure/Silikatoberfläche gewährleistet und selbst durch geringe Mengen der Aluminium-Ionen eine hohe wirksame Konzentration an der Oberfläche der Kieselsäurepartikel garantiert.

[0020] Hervorzuheben bei dieser Art der Dotierung, dass sich das Aluminium nur durch Zerstörung der Kieselsäure-/der Silikatstruktur wieder entfernen lassen.

[0021] Werden die Aluminiumsalze während der gesamten Fälldauer hinzugegeben, so werden diese auch in die inneren Strukturen der Kieselsäure / des Silikates eingebaut. Hierdurch erhält man bei einer optionalen anschließenden Vermahlung (Trocken oder Nassvermahlung) der erfindungsgemäßen Kieselsäuren wieder Teilchen, die an ihrer gesamten Oberfläche kationische Stellen (Sites) aufweisen.

[0022] Der prozentuale Anteil des Aluminiums kann in den Oberflächenregionen der Teilchen jedoch ein Vielfaches der über die Teilchenmasse gemittelten Gewichtsprozente betragen, vor allem, wenn die Zugabe am Ende der Zugabe der Schwefelsäure erfolgt.

[0023] In einer besonderen Ausführungsform kann in einem oder mehreren der Verfahrensschritte a), b) und c) unter Scherung, z. B. mit einem Dispax-Reaktor, gearbeitet werden.

[0024] Die Zugabe des Aluminiums kann auch in einer Schwefelsäurelösung erfolgen. Zweckmäßig wird Aluminiumsulfat in der Schwefelsäure gelöst, die auch zur Fällung der Kieselsäure verwendet wird.

[0025] Die allgemeinen Parameter der Fällungsreaktion wie Temperatur, Rührgeschwindigkeit, Konzentration der vorgelegten Natriumsilikatlösung oder Schwefelsäure entsprechen denen bei der Herstellung von undotierten Fällungskieselsäuren und können z. B. in DE 117 22 45, EP 0 798 266, DE 314 42 99 oder DE 124 50 06 nachgelesen werden.

#### Verwendung der erfindungsgemäßen aluminiumdotierten Fällungskieselsäuren

[0026] Heutige Tinten, welche vor allem bei allen Arten des sogenannten Inkjet Drucks und dessen verwandten Verfahren benutzt werden, sind von anionischer Natur. Daher ist bzgl. der Farbmittelfixierung (Farbstoffe und Pigmente), der Farbbrillanz, der Druckschärfe und -tiefe von großer Bedeutung, dass die zu bedruckenden Medien an ihrer Oberfläche, bzw. in ihren Oberflächenregionen, Teilchen mit einer zumindest teilweisen kationischen Oberfläche auf-

weisen.

[0027] Kieselensäuren und Silikate werden heute bereits vielfach für o.g. Formulierungen eines Striches (z.B. Papier-, Folienstrich) eingesetzt. Eine Modifikation dieser Kieselensäuren und Silikaten derart, dass an ihrer Oberfläche aktive, d.h. zugängliche, kationische Stellen (Sites) entstehen, kommt den heutigen Erfordernissen aufgrund der häufig verwendeten anionischen Farbmittel nach.

[0028] Aufgrund des Einflusses der eingebauten Metallionen auf den Brechungsindex können sich weitere Vorteile hinsichtlich der Verwendung in transparenten Medien ergeben, so z. B. bei der Verwendung von Kieselensäuren/Silikaten in Strichen für Folien.

[0029] Gegenstand der Erfindung ist daher auch die Verwendung der erfindungsgemäßen aluminiumdotierten Kieselensäuren bzw. der durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellten dotierten Kieselensäuren als Zusatz bei der Herstellung bedruckbarer Medien oder als Mattierungsmittel.

[0030] Insbesondere können erfindungsgemäßen Kieselensäuren in Papierstrichen von z. B. Inkjet-Papieren und in Strichen für andere bedruckbare Medien, wie z. B. Folien, Overheadfolien oder bedruckbaren Textilien, Leinwänden oder allgemein Papier verwendet werden.

[0031] Die erfindungsgemäßen Kieselensäuren können nicht nur als getrocknete und gegebenenfalls vermahlene Produkte eingesetzt werden, sondern auch als Dispersionen. Vorteile in der Weiterverarbeitung bzw. Kostenvorteile liegen vor allem in der Verwendung von dispergierten Filterkuchen der erfindungsgemäßen Fällungskieselensäuren/ bzw.-Silikate.

[0032] Die erfindungsgemäßen Fällungskieselensäuren können weiterhin durch die Behandlung mit Silanen wie z. B. in DE 117 22 45, EP 0 793 256, DE 314 42 99 oder DE 107 45 59 beschrieben, ganz oder teilweise hydrophobiert werden.

[0033] Es ist für die Verwendung bei der Papierherstellung möglich, den Dispersionen der erfindungsgemäßen Kieselensäuren Hilfsstoffe die in der Papierindustrie üblich sind, wie z. B. Polyalkohole, Polyvinylalkohol, synthetische oder natürliche Polymere, Pigmente ( $\text{TiO}_2$ , Fe-Oxide, Al-Metallfilter), aber auch undotierte Kieselensäuren (Fällungskieselensäuren oder Aerosile) beizumischen.

[0034] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Streichfarben-Formulierungen für Papier, enthaltend Polyvinylalkohol und Aluminium-dotierte Fällungskieselensäure mit einer BET-Oberfläche von über  $300 \text{ m}^2/\text{g}$ , wobei das Aluminium gleichmäßig in den Kieseläurepartikeln verteilt ist, in Form einer Suspension mit einem Feststoffgehalt von 10 bis 30 Gew.-%. Die Aluminium-dotierte Fällungskieselensäure kann wie beschrieben hergestellt werden. In den erfindungsgemäßen Streichfarben-Formulierungen können weitere Bestandteile wie Wasser, Latex, Styrol-Acrylat, Polyvinylacetat und/oder Polyvinylpyrrolidon enthalten sein.

[0035] Weiterhin kann die erfindungsgemäß Aluminium-dotierte Fällungskieselensäure als Mattierungsmittel in Lacken verwendet werden.

[0036] Als Lacke sind z. B. Alkydharzlacke oder sonstige Einbrennlacke verwendbar.

[0037] Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne ihren Umfang zu beschränken.

[0038] Die im Standard beschriebene Rezeptur enthält neben Fällungskieselensäure auch pyrogen hergestellte Kieselensäure, die ebenfalls zur Erhöhung der Farbbrillanz beiträgt. So wird deutlich, dass bei Verwendung der erfindungsgemäßen Fällungskieselensäure sogar ohne Zugabe von pyrogenen Kieselensäuren bessere Ergebnisse erzielt werden.

#### Beschreibung der Erfindung:

##### Beispiel A1 - A3:

[0039] In das Fällgefäß werden 47 kg Wasser und 16 kg Natriumsilikat ( $d = 1,35 \text{ g/cm}^3$ , Modul  $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} = 3,3$ ) gegeben und das Gemisch unter Rühren auf  $75^\circ\text{C}$  erhitzt. In diese Fällvorlage wird in 30 min Schwefelsäure (50 %,  $d = 1,340 \text{ g/cm}^3$ ) mit einer Geschwindigkeit von  $41,2 \text{ ml/min}$  zudosiert. Gleichzeitig werden in dieser ersten Fällstufe über eine zweite Zugabestelle Aluminiumsulfat ( $d = 1,284 \text{ g/cm}^3$ , 7,38 Gew.-%) zudosiert. Nach 25 Minuten Fälldauer wird das Scheraggregat (Dispha-Reaktor) zugeschaltet. Kurz nach Ende der Säurezugabe beginnt die Kieselensäure auszuflocken. Die Säurezufuhr bleibt für 60 min unterbrochen (Wartestufe). Danach erfolgt die weitere Säurezugabe mit  $47,2 \text{ ml/min}$  über einen Zeitraum von weiteren 35 min bei gleichzeitiger Zugabe von Aluminiumsulfat. Danach weist die entstandene Kieseläuresuspension einen pH-Wert von 3,4 und einen Feststoffgehalt von  $73,5 \text{ g/l}$  auf. Das Scheraggregat wird ausgeschaltet.

[0040] Die Suspension wird über eine Filterpresse gegeben und sulfatfrei gewaschen. Der Filterkuchen wird sprühtrocknet und das Pulver wird auf einen  $d_{50}$ -Wert von  $10,5$  bis  $11,5 \mu\text{m}$  vermahlen und anschließend gesichtet.

[0041] Das getrocknete Produkt hat folgende physikalisch-chemischen Eigenschaften:

# EP 1 193 220 A1

Bezeichnung	Einheit	Beispiel A1	Beispiel A2	Vergleichsbeispiel A3
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> -Lösung	[l]	0	0.26	2.25
Dosiergeschw.	[ml/min]	0		
pH		6.0	7.1	6.4
Spez. Oberfläche	[m <sup>2</sup> /g]	280	315	305
DBP-Aufnahme	[g/100g]	320	310	240
Stampfdichte	[g/l]	70	70	110
Korngrößenverteilung (Malvern)				
d <sub>10</sub>	[µm]	5.1	4.8	4.7
d <sub>50</sub>	[µm]	11.4	11.0	10.1
d <sub>90</sub>	[µm]	21.2	20.7	18.3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Gehalt	[%]	0	0.5	3.8

## B Beispiel B1 - B3

[0042] Es erfolgt die Formulierung von Streichfarben auf reiner Kieselsäurebasis mit 15 % bzw. auch 14 % bis 18 % Feststoffgehalt. Die Messung der Viskosität nach Brookfield erfolgt bei 5, 10, 20, 50 und 100 Upm 1 Tag nach dem Ansetzen der Streichfarben. Das Streichen der hergestellten Streichfarben erfolgt auf Standard-Rohpapier mit anschließendem Trocknen und Kalandrieren der Papierproben. Die Durchführung des Printtestes im Vierfarbdruck erfolgt mittels HP Deskjet 550 C und Epson Stylus Color 800.

[0043] Die Gesamtbewertung beinhaltet die Einarbeitbarkeit, das Abstreichverhalten, die Strichhaftung, das Aufsaugverhalten und die Bedruckbarkeit.

[0044] Zur Herstellung der beispieleisen Inkjet-Streichfarben, insbesondere der Standardrezeptur, werden 30 Teile Polyvinylalkohol (PVA) in der Gesamtwassermenge vorgelegt und bei 95 °C gelöst. Anschließend wird die Kieselsäure oder die Kieselsäuremischung (gefällte und pyrogene Kieselsäure) bei 1000 Upm eingearbeitet und dann bei 3000 Upm 30 Minuten dispergiert.

[0045] Die Streichfarben werden nicht wie üblich mit Additiven und Co-Bindern versetzt. Die Streichfarbenrezeptur wurde nicht weiter auf optimale Eigenschaften hin verbessert. Streichfarbenrezepturen für unterschiedliche Medien werden unter anderem in der Technischen Information Nr. 1212 von Degussa-Hüls, Geschäftsbereich FP, angegeben. Die erfindungsgemäße Verwendung der Fällungskieselsäuren kann auf andere Rezepturen übertragen werden.

[0046] Das Streichen der Probe erfolgt mittels Dow-Coater bei 50 m/min blattweise (DIN A4). Die im Dow-Tunnelrockner getrockneten Papiere werden mittels Kalandrieren bei 9 bar/45 °C satiniert. Die Papiere wurden mittels HP 550 C und mittels Epson Stylus Color 800 im Vierfarbdruckmodus bedruckt.

Bezeichnung	Einheit	Beispiel B1	Beispiel B2	Vergleichsbeispiel B3	Standardrezeptur
Fällungskieselsäure		Beispiel A1	Beispiel A2	Beispiel A3	Sip. 30/MOX 170
Feststoffgehalt	[g/l]	14	16	18	15
Viskosität (Brookfield) nach Aufrühren [mPa*s]	5 Upm	10240	6880	720	360
	10 Upm	5680	4520	640	420
	20 Upm	3180	3000	640	385
	50 Upm	1620	1830	680	300
	100 Upm	1030	1315	680	250
Haftung des Strichs		mittel	mittel	mittel	gut
Glätte des Strichs		mittel - rau	mittel	glatt	glatt - mittel

**B wertung des Bedruckbarkeit mittels HP 550 C****[0047]**

5	<b>Bezeichnung</b>	<b>Einheit</b>	<b>Beispiel B1</b>	<b>Beispiel B2</b>	<b>Vergleichsbeispiel B3</b>	<b>Standardrezeptur</b>
	Farbintensität	Magenta/Gelb/Cyan	3+	1	3+	2
10		Schwarz	2-	2+	2-	2
	Punktschärfe	Schwarz in Farbe	2	2+	2+	3
	Übergänge	Farbe in Farbe	1	1	1	1
15	Punktschärfe	Schwarzdruck	2-	2+	2-	2
		Schwarzkonturen	2+	2+	2+	3-
	Halbton		1-	1	1	2+
20	<b>Summe Bewertung</b>		<b>14</b>	<b>10</b>	<b>13,25</b>	<b>15,25</b>

**Bewertung des Bedruckbarkeit mittels Epson Stylus Color 800****[0048]**

25	<b>Bezeichnung</b>	<b>Einheit</b>	<b>Beispiel B1</b>	<b>Beispiel B2</b>	<b>Vergleichsbeispiel B3</b>	<b>Standardrezeptur</b>
	Farbintensität	Magenta/Gelb/Cyan	2-	2+	2+	2
30		Schwarz	1-	1	1	2+
	Punktschärfe	Schwarz in Farbe	2+	1	1	2
	Übergänge	Farbe in Farbe	1-	1	1	1
35	Punktschärfe	Schwarzdruck	1-	1	1	2+
		Schwarzkonturen	1-	1	1	2+
	Halbton		1-	1	1	1-
40	<b>Summe Bewertung</b>		<b>11,75</b>	<b>7,75</b>	<b>7,75</b>	<b>11,75</b>

**[0049]** Die Gesamtbewertung der Viskosität, des Striches und der Bedruckbarkeit zeigt den Vorteil der erfindungsgemäßen Aluminium-dotierten Fällungskieselsäure hinsichtlich deren Verwendung in Inkjet-Medien auf.

Farbintensität		Punktschärfe		Übergänge		Punktschärfe		Halbtondruck	
Magenta/Gelb/Cyan		Schwarz	Schwarz in Farbe	Farbe in Farbe		Schwarzdruck	Schwarzkonturen	Farbintensität/ Konturen	
1+	Leuchtend, kräftig intensiv	1 Voller Farbton, kräftig intensiv	1 Klare Trennung, sehr gute bis gute Schärfe	1 Klare Trennung, klar abgegrenzt	1 Voller Farbton, kräftig intensiv	1	1 Klare Trennung, sehr gute bis gute Schärfe	1 Grauton, optimal deutlich, Feinlinien abgegrenzt	
1	Matt, kräftig intensiv		2 Leichter Verlauf, noch gute bis mittlere Schärfe	2 Leichter Verlauf, noch gute Abgrenzung			2 Leichter Verlauf, noch gute bis mittlere Schärfe	2 Grauton verschwommen, Feinlinien abgegrenzt	
2	Matt, bläß			3 Verlaufen, etwas verschwommen				3 Grauton optimal deutlich, Feinlinien verschwommen	
3+	Leuchtend, fleckig	4 Ausgewaschener, blasser Farbton	4 Ausgeblutet, verlaufen, verschwommen		4 Ausgewaschener, blasser Farbton	4	4 Ausgeblutet, verlaufen, verschwommen	4 Grauton verschwommen, Feinlinien verschwommen	
3	Matt, fleckig		5 Starker Verlauf, kaum leserlich	5 Starker Verlauf			5 Starker Verlauf, kaum leserlich	5 Grauton dunkel bis schwarz, Feinlinien verschwommen	
3-	Kräftig intensiv, marmoriert	6 Sehr stark ausgewaschener Farbton u/o. marmoriert	6 Sehr starker Verlauf, unscharf, unleserlich	6 Sehr starker Verlauf, neue Farböne im Überlappungsbereich	6 Sehr stark ausge- waschener Farb- ton u/o. marmoriert	6	6 Sehr starker Verlauf in die Fläche, unscharf, unleserlich	6 Grauton schwarz durchgefärbt, Feinlinien kaum erkennbar	
4	Matt, marmoriert								
5	Bläß, marmoriert								
6	Sehr matt u/o. marmoriert								

Patentansprüche

1. Aluminium-dotierte Fällungskieselsäuren,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Kieselsäurepartikel eine BET-Oberfläche von über 300 m<sup>2</sup>/g aufweisen und das Aluminium gleichmäßig in den Kieselsäurepartikeln verteilt ist.
2. Aluminium-dotierte Fällungskieselsäuren nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Fällungskieselsäure mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dotiert ist.
3. Aluminium-dotierte Fällungskieselsäuren nach Anspruch 1 oder 2,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die dotierte Kieselsäure einen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt von 0,05 bis 0,5 Gew.-% aufweist.
4. Aluminium-dotierte Fällungskieselsäuren nach Anspruch 1 bis 3,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die dotierten Kieselsäurepartikel eine mittlere Teilchengröße von kleiner 15 µm aufweisen.
5. Aluminium-dotierte Fällungskieselsäure nach einem der Ansprüche 1 bis 4,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die dotierte Kieselsäure eine DBP-Aufnahme von 500 bis 200 g/100 g aufweist.
6. Verfahren zur Herstellung von aluminiumdotierter Fällungskieselsäure,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass nacheinander
  - a) eine Mischung aus Wasser und Natriumsilikat auf 70 bis 86 °C erhitzt und mit Schwefelsäure bis zur Neutralisation der Hälfte des Natriumsilikats versetzt wird,
  - b) die Mischung 30 bis 120 Minuten altert,
  - c) die Mischung durch Zugabe von Schwefelsäure auf einen pH-Wert von 3,0 bis 7,0 eingestellt wird,
  - d) die Mischung filtriert und der Filterkuchen gewaschen wird,
  - e) der gewaschene Filterkuchen sprühgetrocknet und/oder vermahlen wird, mit der Maßgabe, dass in den Verfahrensschritten a und/oder c eine Aluminiumsalzlösung zudosiert wird, die Fällungskieselsäure eine BET-Oberfläche von über 300 m<sup>2</sup>/g aufweist und das Aluminium gleichmäßig in den Kieselsäurepartikeln verteilt ist.
7. Verfahren nach Anspruch 6,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Aluminiumsalzlösung in Verfahrensschritt a) vor der Schwefelsäure zu der Mischung aus Wasser und Natriumsilikat gegeben wird.
8. Verfahren nach Anspruch 6,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Aluminiumsalzlösung kontinuierlich während der Verfahrensschritte a) und/oder c) zudosiert wird.
9. Verfahren nach Anspruch 6,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Aluminiumsalzlösung in Verfahrensschritt c) vor der Zugabe der Schwefelsäure zudosiert wird.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 9,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass mindestens einer oder mehrere der Verfahrensschritte a, b und c unter Scherung durchgeführt wird.
11. Verwendung der aluminiumdotierten Fällungskieselsäuren nach einem der Ansprüche 1 bis 5 in Papier, Folien, Leinwänden.
12. Verwendung der aluminiumdotierten Fällungskieselsäuren nach einem der Ansprüche 1 bis 5 als Mattierungsmittel



## EP 1 193 220 A1

für Lacke.

13. Streichfarbenformulierung für Papier, enthaltend Polyvinylalkohol und aluminiumdotierte Fällungskieselsäure mit einer BET-Oberfläche von über 300 m<sup>2</sup>/g, wobei das Aluminium gleichmäßig in den Kieselsäurepartikeln verteilt ist, in Form einer Suspension mit einem Feststoffgehalt von 10 bis 30 Gew.-%.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 01 11 9007

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
A,D	EP 0 493 263 A (RHONE POULENC CHIMIE) 1. Juli 1992 (1992-07-01) * Seite 6, Zeile 5 - Seite 7, Zeile 40 *	1,6	C01B33/193
A	US 5 800 608 A (BOMAL YVES ET AL) 1. September 1998 (1998-09-01) * Spalte 8, Zeile 11 - Zeile 67; Anspruch 1 *	1,6	
A	US 5 852 099 A (VANEL ROBERT) 22. Dezember 1998 (1998-12-22) * Spalte 3, Zeile 3 - Spalte 4, Zeile 41 *	1,6	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			C01B
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort <b>BERLIN</b>		Abschlußdatum der Recherche <b>27. Dezember 2001</b>	
		Prüfer <b>Clement, J-P</b>	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EP0 FORM 1503 03 82 (P0400)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 01 11 9007

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.  
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

27-12-2001

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0493263 A	01-07-1992	FR 2671068 A1	03-07-1992
		AT 114166 T	15-12-1994
		AU 640547 B2	26-08-1993
		AU 8987991 A	02-07-1992
		CA 2058460 A1	29-06-1992
		DE 69105191 D1	22-12-1994
		DE 69105191 T2	22-06-1995
		EP 0493263 A1	01-07-1992
		ES 2064066 T3	16-01-1995
		FI 916144 A	29-06-1992
		JP 2563027 B2	11-12-1996
		JP 5097420 A	20-04-1993
		KR 9506634 B1	21-06-1995
		NO 915045 A	15-07-1992
		ZA 9109978 A	27-01-1993
US 5800608 A	01-09-1998	FR 2732328 A1	04-10-1996
		AT 188952 T	15-02-2000
		AU 709789 B2	09-09-1999
		AU 5338196 A	16-10-1996
		BR 9606286 A	23-09-1997
		CA 2191486 A1	03-10-1996
		CN 1152295 A ,B	18-06-1997
		DE 69606244 D1	24-02-2000
		DE 69606244 T2	10-08-2000
		EP 0762993 A1	19-03-1997
		ES 2144233 T3	01-06-2000
		WO 9630304 A1	03-10-1996
		GR 3032920 T3	31-07-2000
		JP 10504012 T	14-04-1998
		KR 244062 B1	01-02-2000
		PL 317376 A1	01-04-1997
		PT 762993 T	31-05-2000
		RU 2129985 C1	10-05-1999
		TR 970244 T1	21-03-1997
US 5852099 A	22-12-1998	FR 2732351 A1	04-10-1996
		AT 175703 T	15-01-1999
		AU 714047 B2	16-12-1999
		AU 5034796 A	10-10-1996
		CA 2170717 A1	30-09-1996
		CN 1134952 A	06-11-1996
		DE 69601317 D1	25-02-1999
		DE 69601317 T2	10-06-1999
		EP 0735088 A1	02-10-1996
		ES 2127583 T3	16-04-1999

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr. 2/82

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 01 11 9007

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.  
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

27-12-2001

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5852099 A		JP 8277346 A	22-10-1996
-----			

EPC FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82